

Docket No.: M1071.1851/P1851
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Tomoyuki Ogawa, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: Not Yet Assigned

For: PIEZOELECTRIC CERAMIC
COMPOSITION AND PIEZOELECTRIC
ELEMENT

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|----------------|------------------------|---------------|
| Japan | 2002-216122 | July 25, 2002 |

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: July 9, 2003

Respectfully submitted,

By Edward A. Meilman

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-216122

[ST.10/C]:

[JP2002-216122]

出 願 人

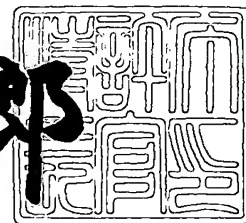
Applicant(s):

株式会社村田製作所

2003年 6月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3046450

【書類名】 特許願

【整理番号】 32-0342

【提出日】 平成14年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 圧電磁器組成物、及び圧電素子

【請求項の数】 5

【国際特許分類】 C04B 35/491
H01L 41/187

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号
株式会社村田製作所内

【氏名】 小川 智之

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号
株式会社村田製作所内

【氏名】 堀川 勝弘

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号
株式会社村田製作所内

【氏名】 久木 俊克

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代理人】

【識別番号】 100117477

【弁理士】

【氏名又は名称】 國弘 安俊

【電話番号】 06(6101)1266

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 132493

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200746

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電磁器組成物、及び圧電素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式 $Pb_{\alpha} \{ [Ni_{w/3} Nb_{1-(w/3)}]_x Ti_y Zr_z \} O_3$ で表わされ、上記 x 、 y 、 z が、三成分組成図の下記の点；

A：(x ， y ， z) = (0.10，0.42，0.48)

B：(x ， y ， z) = (0.10，0.48，0.42)

C：(x ， y ， z) = (0.40，0.39，0.21)

D：(x ， y ， z) = (0.40，0.33，0.27)

を結ぶ線上及びこれらの線で囲まれる組成領域にあり、

上記 w が $0.85 \leq w < 1.00$ に設定されると共に、

上記 Pb の含有モル量 α が化学量論組成に対し所定量減じられていることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 2】 上記含有モル量 α は、 $0.950 \leq \alpha \leq 0.995$ であることを特徴とする請求項 1 記載の圧電磁器組成物。

【請求項 3】 上記 Pb の一部が、 Sr 、 Ca 、 Ba の中から選択された 1 種以上の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の圧電磁器組成物。

【請求項 4】 上記 Pb の一部は、10mol%以下（但し、0mol%を含まず）であることを特徴とする請求項 3 記載の圧電磁器組成物。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の圧電磁器組成物でセラミック素体が形成されると共に、内部電極が前記セラミック素体に埋設されていることを特徴とする圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は圧電磁器組成物及び圧電素子に関し、より詳しくは、高い圧電歪定数 d_{31} が要求される用途に好適な圧電磁器組成物、及び該圧電磁器組成物を使用して製造され、圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電センサ等に使用される圧

電素子、特に積層型圧電素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

圧電磁器組成物を利用した積層型圧電素子は、今日、圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電センサ等に広く利用されている。

【0003】

この種の圧電磁器組成物は、圧電歪定数 d_{31} の高いことが要求され、斯かる高い圧電歪定数 d_{31} を有する圧電磁器組成物としてチタン酸ジルコン酸鉛（以下、「PZT」という）に第3成分として $Pb(Ni, Nb)O_3$ を含有した $Pb\{(Ni, Nb), Ti, Zr\}O_3$ 系材料（以下「PNN-PZT」という）が知られている。

【0004】

また、この種の圧電磁器組成物では、機械的強度を高くして加工の際の割れや欠けを防止する必要があることから、従来より、圧電歪定数 d_{31} が高く且つ機械的強度に優れた PNN-PZT 系圧電磁器組成物が提案されている（特許第3119101号公報）。

【0005】

該従来技術では、Ni と Nb の組成比 Ni/Nb を化学量論比である $1/2$ よりも小さくすることにより、磁器を構成する粒子の粒径を小さくし、これにより機械的強度の向上を図っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、圧電磁器組成物を利用した圧電素子は、圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電センサ等、種々の圧電装置に使用され、上述したように高い圧電歪定数 d_{31} が要求されるが、各圧電装置の用途等に応じて耐熱性等、その他の要求品質も異なる。例えば、用途によっては性能的に圧電歪定数 d_{31} よりも耐熱性が優先される場合があり、一方、耐熱性よりも圧電歪定数 d_{31} が優先される場合もある。

【0007】

そして、いずれの用途においても更なる高性能な圧電装置を得るためには圧電歪定数 d_{31} 等の圧電特性をより一層向上させる必要が生じてきた。

【0008】

また、積層型圧電素子の場合、通常は $Ag-Pd$ 系導電性ペーストを使用して内部電極パターンの形成されたセラミックシートを圧着・積層させて積層体を作製し、該積層体を焼結させて圧電セラミック素体を形成している。したがってセラミックシートと Ag とが共焼結されるため、従来の圧電磁器組成物では、 Ag がセラミック素体中に拡散し、このため圧電特性の劣化を引き起こすという問題点があった。

【0009】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、各種用途に応じて所望の良好な圧電特性を得ることのできる圧電磁器組成物、及び該圧電磁器組成物を使用して製造された圧電素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

$PNN-PZT$ 系圧電磁器組成物では、高い圧電歪定数 d_{31} を安定的に得るためには、アクセプタイオンである Ni^{2+} よりもドナーイオンである Nb^{5+} を過剰に注入してドナー過剰とするのが望ましいとされている。

【0011】

しかしながら、 Nb を過剰に注入し過ぎるとセラミック混合粉末の仮焼時に異相が生成し易くなり、したがってセラミック原料の粉体特性の安定性を考慮すると、 Nb を過剰に注入するにも限界がある。

【0012】

そこで、本発明者らが鋭意研究を行なったところ、 $PNN-PZT$ 系圧電磁器組成物では、 Nb を或る程度過剰に注入したドナー過剰状態とし、さらに Pb の含有モル量を化学量論組成よりも所定量減じることにより、圧電歪定数 d_{31} を更に向上させることができるという知見を得た。しかも、圧電特性が比較的良好な所定組成領域内で Pb の含有モル量を化学量論組成よりも所定量減じることにより、より効果的に圧電特性を改善することができる。

【0013】

本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る圧電磁器組成物は、組成式 $Pb_{\alpha} \{ [Ni_{w/3} Nb_{1-(w/3)}]_x Ti_y Zr_z \} O_3$ で表わされ、上記 x 、 y 、 z が、三成分組成図の下記の点；

A：(x ， y ， z) = (0.10，0.42，0.48)

B：(x ， y ， z) = (0.10，0.48，0.42)

C：(x ， y ， z) = (0.40，0.39，0.21)

D：(x ， y ， z) = (0.40，0.33，0.27)

を結ぶ線上及びこれらの線で囲まれる組成領域内にあり、上記 w が $0.85 \leq w < 1.00$ に設定されると共に、上記 Pb の含有モル量 α が化学量論組成に対し所定量減じられていることを特徴としている。

【0014】

上記圧電磁器組成物によれば、 Pb の含有モル量 α が化学量論組成に対し所定量減じることにより、組成成分中の Ni が焼成処理で結晶粒界に析出し、これにより粒内成分である Ni と Nb との比 Ni/Nb が Nb 過剰方向にシフトし、組成物をよりドナー過剰とすることができ、その結果仮焼時に異相を形成することもなく、圧電歪定数 d_{31} の向上を図ることができる。

【0015】

また、 Pb の含有モル量 α を過度に減少させると化学量論組成からのずれが大きくなり過ぎて焼結性を損なうことから、含有モル量 α は $0.950 \sim 0.995$ とする必要がある。

【0016】

すなわち、上記含有モル量 α は、 $0.950 \leq \alpha \leq 0.995$ であることを特徴としている。

【0017】

上記 Pb の一部が、 Sr 、 Ca 、 Ba の中から選択された1種以上の元素で置換されていることを特徴とするのも好ましい。

【0018】

また、焼結性を考慮し、上記 Pb の一部は、10mol%以下（但し、0mol%を

含まず) とするのが好ましい。

【 0 0 1 9 】

また、本発明に係る圧電素子は、上述した圧電磁器組成物でセラミック素体が形成されると共に、内部電極が前記セラミック素体に埋設されていることを特徴としている。

【 0 0 2 0 】

上記圧電素子によれば、圧電磁器組成物の P b 含有量を化学量論組成に対し減じることにより、A g 等の内部電極材料のセラミック素体中への拡散を補償すべく N i の結晶粒界への析出が更に増加する。そしてこれにより、セラミック素体を構成する圧電磁器組成物は更にドナー過剰側にシフトし、その結果上記内部電極材料による圧電特性の劣化を相殺し、優れた圧電特性を有する圧電素子を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を詳説する。

【 0 0 2 2 】

図 1 は本発明に係る圧電素子としての積層型圧電素子の一実施の形態を示す断面図であって、該積層型圧電素子は、圧電セラミック素体 1 と、該圧電セラミック素体 1 の両端部に形成された A g 等の導電性材料からなる外部電極 2 (2 a、2 b) と、圧電セラミック素体 1 の内部に並列対向状に埋設された A g - P d 等の導電性材料で形成された内部電極 3 (3 a ~ 3 f) とから構成されている。

【 0 0 2 3 】

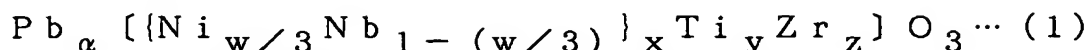
該積層型圧電素子は、内部電極 3 a、3 c、3 e の一端が一方の外部電極 2 b と電氣的に接続され、内部電極 3 b、3 d、3 f の一端は他方の外部電極 2 a と電氣的に接続されている。そして、積層型圧電素子は、外部電極 2 a と外部電極 2 b との間に電圧が印加されると、圧電縦効果により矢印 X で示す長手方向に変位する。

【 0 0 2 4 】

前記圧電セラミック素体 1 は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複

合酸化物からなる PNN-PZT 系圧電磁器組成物で構成され、化学組成は、組成式 (1) で示される。

【0025】



そして、本実施の形態では、B サイト成分である (Ni, Nb)、Ti、Zr の配合モル比 x、y、z (以下、「B サイト組成」という) が、表 1 で示される A、B、C、D の 4 点を結ぶ線上及びこれらの線で囲まれる組成領域内に設定されている。

【0026】

【表 1】

| | x | y | z |
|---|------|------|------|
| A | 0.10 | 0.42 | 0.48 |
| B | 0.10 | 0.48 | 0.42 |
| C | 0.40 | 0.39 | 0.21 |
| D | 0.40 | 0.33 | 0.27 |

すなわち、上記圧電磁器組成物は、B サイト組成が、図 2 の斜線部で示される領域内となるように調製されている。

【0027】

さらに、Ni と Nb との配合モル比 w が $0.85 \leq w < 1$ となるように調製され、かつ A サイト成分である Pb の含有モル量 α が化学量論組成 (1.000) から 0.005 ~ 0.050 減じられて $0.950 \leq \alpha \leq 0.995$ となるように調製されている。そして、これにより機械的強度を損なうことなく用途に適合した良好な圧電特性 (比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 K_{31} 、圧電歪定数 d_{31} 等) を有し、かつ耐熱性にも優れた圧電磁器組成物を実現している。

【0028】

以下、B サイト組成、Ni と Nb の配合モル比 w、及び Pb の含有モル量 α を上述の如く設定した理由を述べる。

【0029】

(1) B サイト組成

上記組成式(1)で示される $Pb(Ni, Nb)O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ からなる三成分系組成物は、優れた圧電特性を有する磁器組成物として、従来より、広く知られている。

【0030】

しかしながら、配合モル比 x が 0.1 未満になると、 (Ni, Nb) の含有モル量が少なくなるため、 Pb 成分の含有モル量 α を化学量論組成より減じた場合であっても圧電歪定数 d_{31} を高くすることができず、良好な圧電特性を得ることができない。一方、配合モル比 x が 0.4 を超える場合は、圧電歪定数 d_{31} 等の圧電特性を向上させることができるが、キュリー温度 T_c の低下が著しくなり、耐熱性が劣化する。

【0031】

また、配合モル比 x が 0.1 ~ 0.4 の間であっても配合モル比 y が過度に大きくなったり、過度に小さくなった場合も圧電特性の劣化を引き起こす。

【0032】

すなわち、B サイト組成が、図 2 の斜線部領域以外の成分組成になると、圧電歪定数 d_{31} 等の圧電特性が低下したり、耐熱性が低下することとなる。

【0033】

そこで、本実施の形態では、図 2 の斜線部領域内、すなわち B サイト組成を表 1 の A、B、C、D の 4 で囲まれる組成領域としている。

【0034】

(2) Ni と Nb の配合モル比 w

$PNN-PZT$ 圧電磁器組成物では、ドナー過剰状態とすることにより圧電歪定数 d_{31} を向上させることが知られている。

【0035】

ところで、 Ni イオンは Ti^{4+} や Zr^{4+} よりも価数の小さい 2 価であり、 Nb イオンは Ti^{4+} や Zr^{4+} よりも価数の大きい 5 価であることから、 Ni はアクセプタとしての作用を有し、 Nb はドナーとしての作用を有している。したがって、 Ni/Nb 比を化学量論比 1/2 より小さくして Nb 過剰とすることにより、組成物はドナー過剰となり、これにより圧電歪定数 d_{31} を向上させる

ことができる。

【 0 0 3 6 】

しかしながら、Ni と Nb との配合モル比 w が 0.85 未満になると、Nb が過度に過剰となり、セラミック混合粉末に仮焼処理を施した場合、Pb-Nb-O のパイクロア相（異相）が生成し易くなり、また焼結性も悪化する。一方、配合モル比 w が 1 以上になると組成物を構成する成分粒子の粒子径が大きくなって加工時に割れや欠けが生じ易くなり、機械的強度が低下する。

【 0 0 3 7 】

そこで、本実施の形態では配合モル比 w を $0.85 \leq w < 1$ に設定している。

【 0 0 3 8 】

(2) Pb の含有モル量 α

PNN-PZT 系セラミック材料では、Pb の含有モル量 α を化学量論組成に対し減少させると Ni が結晶粒界に析出し、Nb の過剰度が増加する。したがって、配合モル比 w を $0.85 \leq w < 1$ に設定して Nb 過剰に設定されている場合に、更に Pb の含有モル量 α を化学量論組成に対し減少させると、組成物はより一層 Nb 過剰（ドナー過剰）側にシフトし、これにより圧電歪定数 d_{31} をより一層向上させることが可能となる。

【 0 0 3 9 】

しかしながら、Pb の含有モル量 α が 0.950 未満の場合は、Pb の含有モル量が過度に少なくなるため、B サイト成分が固溶しきれなくなって該 B サイト成分が析出し、また焼結性を損なう。一方、上記含有モル量 α が 0.995 を超える場合は Pb の減少モル量が少ないため、Ni を十分に結晶粒界に析出させることができない。

【 0 0 4 0 】

そこで、本実施の形態では、Pb の含有モル量 α を $0.950 \leq \alpha \leq 0.995$ に設定している。

【 0 0 4 1 】

このように Pb の含有モル量 α を化学量論組成に対し減じることにより、配合モル比 x 、 y 、 z の各組成において圧電歪定数 d_{31} 等の圧電特性を改善するこ

とができる。すなわち、例えば、積層型圧電素子が、圧電歪定数 d_{31} よりも耐熱性の優先される用途に使用される場合は、耐熱性の良好な B サイト組成に設定されるが、その場合であっても P b の含有モル量 α を $0.950 \leq \alpha \leq 0.995$ とすることにより、圧電歪定数 d_{31} を改善することが可能となる。また、積層型圧電素子が、耐熱性よりも圧電歪定数 d_{31} の優先される用途に使用される場合は、圧電歪定数 d_{31} の良好な B サイト組成に設定されるが、この場合は、P b の含有モル量 α を $0.950 \leq \alpha \leq 0.995$ とすることにより、圧電歪定数 d_{31} を更に向上させることができる。

【0042】

このように積層型圧電素子の用途に応じて選択・設定された各々 B サイト組成に対し、P b の含有モル量 α を化学量論組成から減じることにより、圧電歪定数 d_{31} や電気機械結合係数 K_{31} 、比誘電率 ϵ_r 等の圧電特性を向上させることができる。

【0043】

次に、上記積層型圧電素子の製造方法を詳述する。

【0044】

まず、セラミック原料として Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 NiO 、及び Nb_2O_5 を所定量秤量した後、該秤量物をジルコニア等の粉碎媒体が内有されたボールミルに投入し、混合粉碎する。そしてその後、得られた混合粉末を所定温度で仮焼し、これにより、B サイト組成が図 2 の斜線部領域内に調製され、配合モル比 w が $0.85 \leq w < 1$ に調製され、かつ P b の含有モル量 α が $0.950 \leq \alpha \leq 0.995$ に調製された P N N - P Z T 系セラミック混合粉末を作製する。

【0045】

次に、このようにして作製されたセラミック混合粉末に対し、溶媒と分散剤とを加えて湿式粉碎した後、有機バインダと所定の添加物を加えて湿式混合し、スラリー状とし、その後、ドクターブレード法を使用してセラミックグリーンシート（以下、単に「セラミックシート」という）を作製する。

【0046】

次いで、A g と P d との重量比 $A g / P d$ が所定比（例えば、70/30）に調製された内部電極用導電性ペーストを使用して上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施す。そして、これらスクリーン印刷が施されたセラミックシートを所定枚数積層した後、スクリーン印刷されていないセラミックシートで挟持し、圧着して積層体を作製する。次いで、これら積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱バインダ処理を行った後、所定温度で焼成処理を施して圧電セラミック素体 1 を形成し、その後該圧電セラミック素体 1 の両端部に A g 等からなる外部電極を形成し、これにより積層型圧電素子が製造される。

【 0 0 4 7 】

このように本実施の形態では、N b 過剰に設定された P N N - P Z T 圧電磁器組成物に対し、P b の含有モル量 α を化学量論組成から 0.005 ~ 0.050 減じることにより、N i が結晶粒界に析出し、圧電セラミック素体 1 を形成している圧電磁器組成物をよりドナー過剰側にシフトさせることができる。そして、これにより仮焼時にパイクロア相（異相）が生成されることもなく圧電歪定数 d_{31} や電気機械結合係数 K_{31} 、比誘電率 ϵ_r 等の圧電特性を向上させることができる。

【 0 0 4 8 】

しかも、積層型圧電素子の場合は、上述したように圧電磁器組成物の P b 含有量を化学量論組成に対し減じることにより、内部電極用材料である A g のセラミック素体中への拡散を補償すべく N i の結晶粒界への析出が更に増加する。これにより、セラミック素体を構成する圧電磁器組成物は更にドナー過剰側にシフトし、その結果上記電極材料による圧電特性の劣化を相殺し、優れた圧電特性を有する積層型圧電素子を得ることができる。

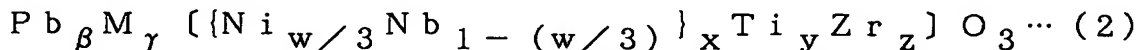
【 0 0 4 9 】

このように本圧電磁器組成物によれば、用途に応じて最適組成となるように選択・設定された各々 B サイト組成において、P b 含有量を化学量論組成から所定量減少させることにより、圧電特性を向上させることができ、圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電センサ等の種々の圧電装置に好適で高性能な積層型圧電素子を得ることができる。

【0050】

また、上記実施の形態ではPb成分の含有モル量 α を0.950～0.995としているが、上記組成式(1)を変形して下記組成式(2)からなる圧電磁器組成物を得るようにしても組成式(1)と同様の圧電特性を得ることができる。

【0051】



(但し、MはSr、Ca、Baの中から選択された少なくとも1種以上、 $\gamma \leq 0.10$ 、 $\beta + \gamma = 0.995 \sim 0.950$)

すなわち、含有モル量が0.995～0.950に減じられたPbの0.10(10mol%)以下をSr、Ca、Baの少なくとも1種以上で置換することによっても、優れた圧電特性を得ることができ、これにより、更に様々な用途に好適で圧電特性の良好な圧電磁器組成物及び該圧電磁器組成物を圧電セラミック素体1とした積層型圧電素子を得ることができる。

【0052】

尚、この場合、セラミック原料として Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、NiO、及び Nb_2O_5 に加え、 SrCO_3 、 CaCO_3 、或いは BaCO_3 を用意し、上述と同様の方法・手順で上記積層型圧電素子を容易に製造することができる。

【0053】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0054】

〔第1の実施例〕

本発明者らは、〔発明の実施の形態〕の項に記載した組成式(1)において、 α 、 w 、 x 、 y 、 z が異なる積層型圧電素子を作製し、圧電特性を評価した。

【0055】

(試料No. 1～30)

まず、 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、NiO及び Nb_2O_5 を用意し、 α が0.985又は1.000、 w が0.950、 x 、 y 、 z が図3中の点a～点

p の成分組成となるように Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 NiO 及び Nb_2O_5 を夫々秤量した。

【0056】

次に、これら秤量物を溶媒としてのイオン交換水と共にボールミルに投入し、湿式混合し、その後得られた混合物を、乾燥、造粒し、温度 $700 \sim 950^\circ C$ で仮焼した。次いで、該仮焼物に溶媒と分散剤を加えて湿式粉碎した後、有機バインダ及び所定の添加剤を加えて湿式混合し、スラリー状とし、この後、ドクターブレード法を使用してシート成形を行い、所定サイズに打ち抜いてセラミックシートを作製した。

【0057】

次いで、 Ag と Pd との重量比 Ag/Pd が $70/30$ に調製された内部電極用導電性ペーストを用意し、該導電性ペーストを使用して前記セラミックシートの表面にスクリーン印刷を施し、該スクリーン印刷を施したセラミックシートを3枚積層した後、スクリーン印刷を施していない2枚のセラミックシートで挟持し、圧着して積層体を得た。

【0058】

そしてこの後、該積層体を温度 $1100^\circ C$ で2時間焼成し、セラミック層の1層当たりの厚みが $20 \sim 40 \mu m$ の圧電セラミック素体（セラミック焼結体）を作製し、この後、該圧電セラミック素体の両端部に Ag を蒸着して外部電極を形成し、 $2.0 \sim 3.5 kV/mm$ の電界にて分極処理を行い、積層型圧電素子を作製した。

【0059】

(試料 No. 31～35)

w を 0.950 、x、y、z を図3中の点 e ($x:0.185$ 、 $y:0.420$ 、 $z:0.395$) とし、 α が $0.940 \sim 0.995$ となるように Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 NiO 及び Nb_2O_5 を夫々秤量し、試料 No. 1～30 と同様の方法・手順で積層型圧電素子を作製した。

【0060】

(試料 No. 36～42)

α を 0. 9 8 5、 x 、 y 、 z を図 2 中の点 e ($x : 0. 1 8 5$ 、 $y : 0. 4 2 0$ 、 $z : 0. 3 9 5$) とし、 w を 0. 8 0 0 ~ 1. 0 0 0 となるように Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 NiO 及び Nb_2O_5 を秤量し、試料 No. 1 ~ 3 0 と同様の方法・手順で積層型圧電素子を作製した。

【 0 0 6 1 】

次に、本発明者らは、各々試料について、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_{31} 、圧電歪定数 d_{31} 、及びキュリー温度 T_c を測定した。

【 0 0 6 2 】

ここで、比誘電率 ϵ_r は、電気機械結合係数 k_{31} 及び圧電歪定数 d_{31} は R F インピーダンスアナライザ（ヒューレットパッカード社製 H P 4 2 1 9 A）を使用し、共振－反共振法で測定した。

【 0 0 6 3 】

また、比誘電率 ϵ_r の温度特性を測定し、該比誘電率 ϵ_r の極大温度をキュリー温度 T_c として算出した。

【 0 0 6 4 】

表 2 は試料 No. 1 ~ 4 2 の各組成比を示し、表 3 は上述した各測定結果を示している。

【 0 0 6 5 】

【表 2】

| 試料No. | $Pb_{\alpha} \{ \{ Ni_{w/3} Nb_{1-(w/3)} \} Ti_y Zr_z \} O_3$ | | | | | 図3中の点 |
|-------|---|-------|-------|--------|--------|-------|
| | α | w | x | y | z | |
| 1 | 0.985 | 0.950 | 0.100 | 0.420 | 0.480 | a |
| 2* | 1.000 | 0.950 | 0.100 | 0.420 | 0.480 | a |
| 3 | 0.985 | 0.950 | 0.100 | 0.450 | 0.450 | b |
| 4* | 1.000 | 0.950 | 0.100 | 0.450 | 0.450 | b |
| 5 | 0.985 | 0.950 | 0.100 | 0.480 | 0.420 | c |
| 6* | 1.000 | 0.950 | 0.100 | 0.480 | 0.420 | c |
| 7 | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.3945 | 0.4205 | d |
| 8* | 1.000 | 0.950 | 0.185 | 0.3945 | 0.4205 | d |
| 9 | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 10* | 1.000 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 11 | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.4545 | 0.3605 | f |
| 12* | 1.000 | 0.950 | 0.185 | 0.4545 | 0.3605 | f |
| 13 | 0.985 | 0.950 | 0.200 | 0.390 | 0.410 | g |
| 14* | 1.000 | 0.950 | 0.200 | 0.390 | 0.410 | g |
| 15 | 0.985 | 0.950 | 0.200 | 0.420 | 0.380 | h |
| 16* | 1.000 | 0.950 | 0.200 | 0.420 | 0.380 | h |
| 17 | 0.985 | 0.950 | 0.200 | 0.450 | 0.350 | i |
| 18* | 1.000 | 0.950 | 0.200 | 0.450 | 0.350 | i |
| 19 | 0.985 | 0.950 | 0.400 | 0.330 | 0.270 | j |
| 20* | 1.000 | 0.950 | 0.400 | 0.330 | 0.270 | j |
| 21 | 0.985 | 0.950 | 0.400 | 0.360 | 0.240 | k |
| 22* | 1.000 | 0.950 | 0.400 | 0.360 | 0.240 | k |
| 23 | 0.985 | 0.950 | 0.400 | 0.390 | 0.210 | l |
| 24* | 1.000 | 0.950 | 0.400 | 0.390 | 0.210 | l |
| 25* | 0.985 | 0.950 | 0.050 | 0.435 | 0.515 | m |
| 26* | 1.000 | 0.950 | 0.050 | 0.435 | 0.515 | m |
| 27* | 0.985 | 0.950 | 0.450 | 0.345 | 0.205 | n |
| 28* | 1.000 | 0.950 | 0.450 | 0.345 | 0.205 | n |
| 29* | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.370 | 0.445 | o |
| 30* | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.480 | 0.335 | p |
| 31* | 0.940 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 32 | 0.950 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 33 | 0.965 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 34 | 0.990 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 35 | 0.995 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 36* | 0.985 | 1.000 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 37 | 0.985 | 0.990 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 38 | 0.985 | 0.980 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 39 | 0.985 | 0.960 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 40 | 0.985 | 0.900 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 41 | 0.985 | 0.850 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 42* | 0.985 | 0.800 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |

注)* は本発明範囲外を示す

【 0 0 6 6 】

【表 3】

| 試料No. | 比誘電率 ϵ_r (-) | 電気機械結合係数 K_{31} (%) | 圧電歪定数 d_{31} (pC/N) | キュリー温度 T_c (℃) |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | 1429 | 36.0 | 146 | 310 |
| 2* | 1288 | 33.2 | 126 | 310 |
| 3 | 1860 | 37.2 | 182 | 320 |
| 4* | 1709 | 34.0 | 155 | 320 |
| 5 | 1778 | 32.5 | 156 | 330 |
| 6* | 1588 | 28.9 | 127 | 330 |
| 7 | 1825 | 38.8 | 181 | 280 |
| 8* | 1719 | 34.9 | 156 | 280 |
| 9 | 2475 | 39.0 | 224 | 290 |
| 10* | 2185 | 35.2 | 184 | 290 |
| 11 | 2460 | 34.8 | 200 | 300 |
| 12* | 2051 | 30.9 | 157 | 300 |
| 13 | 1835 | 38.8 | 181 | 265 |
| 14* | 1725 | 35.0 | 157 | 265 |
| 15 | 2510 | 39.1 | 226 | 275 |
| 16* | 2199 | 35.3 | 185 | 275 |
| 17 | 2472 | 34.9 | 201 | 285 |
| 18* | 2068 | 31.0 | 159 | 285 |
| 19 | 3015 | 38.7 | 235 | 180 |
| 20* | 2888 | 35.0 | 204 | 180 |
| 21 | 3889 | 39.1 | 291 | 190 |
| 22* | 3495 | 36.0 | 246 | 190 |
| 23 | 3749 | 35.9 | 261 | 200 |
| 24* | 3100 | 31.9 | 202 | 200 |
| 25* | 1268 | 32.2 | 122 | 340 |
| 26* | 1011 | 29.1 | 97 | 340 |
| 27* | 4295 | 37.7 | 296 | 165 |
| 28* | 3612 | 33.9 | 235 | 165 |
| 29* | 889 | 29.5 | 92 | 270 |
| 30* | 1325 | 25.1 | 97 | 310 |
| 31* | 焼結性悪い | | | |
| 32 | 2092 | 35.8 | 188 | 290 |
| 33 | 2189 | 37.2 | 200 | 290 |
| 34 | 2380 | 38.0 | 214 | 290 |
| 35 | 2295 | 37.0 | 200 | 290 |
| 36* | 割れ、欠けが多い | | | |
| 37 | 2299 | 37.9 | 208 | 290 |
| 38 | 2387 | 38.6 | 217 | 290 |
| 39 | 2438 | 38.8 | 221 | 290 |
| 40 | 2295 | 37.1 | 204 | 290 |
| 41 | 2190 | 36.1 | 190 | 290 |
| 42* | 焼結性悪い | | | |

注)* は本発明範囲外を示す

表 2 及び表 3 中、* 印は本発明範囲外を示している。また、電気機械結合係数

K_{31} 及び圧電歪定数 d_{31} は絶対値を示している。

【0067】

試料No. 1～24は、 w を本発明範囲内の所定値（0.950）に設定し、且つBサイト組成を図3中の斜線領域内の点a～lに設定し、 α が0.985の場合と1.000の場合とを比較したものである。

【0068】

この表2及び表3から明らかなように、点a～lの各点において、 α を化学量論組成である1.000から0.985に減じることにより、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 K_{31} 、及び圧電歪定数 d_{31} が増加しており、圧電特性の向上が認められる。すなわち、 α を化学量論組成である1.000から0.985に減じることにより、積層型圧電素子の用途（圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電センサ等）に応じて選択された最適なBサイト組成でもって圧電特性の向上を図ることができる。例えば、耐熱性の尺度を示すキュリー温度 T_c は点a～l間で180～330℃のバラツキがあり、点bの試料No. 3、4はキュリー温度 T_c が320℃と高く、耐熱性の要求される用途に好適であり、また点kの試料No. 21、22はキュリー温度 T_c が190℃と低いものの、圧電歪定数 d_{31} は α が1.000の場合であっても246 pC/Nと高く、耐熱性は余り要求されないが高い圧電歪定数 d_{31} の要求される用途に好適である。すなわち、点bと点kとでは、耐熱性の要求される用途に対しては点bのBサイト組成が選択され、耐熱性よりも圧電歪定数 d_{31} が重要視される用途に対しては点kのBサイト組成が選択される。そして、 α を化学量論組成である1.000から0.985に減じることにより、点bの組成では圧電歪定数 d_{31} が155 pC/Nから182 pC/Nに向上し、点kの組成では圧電歪定数 d_{31} が246 pC/Nから291 pC/Nに向上する。

【0069】

つまり、試料No. 1～24から明らかなように、本第1の実施例では、用途に応じて設定された最適な各Bサイト組成において、圧電特性を向上させることができることが分かった。

【0070】

尚、点 a～点 i、すなわち $0.1 \leq x \leq 0.2$ の斜線部領域ではキュリー温度 T_c が 265°C 以上であり、積層型圧電素子を使用した各圧電装置を表面実装する場合のはんだリフローにも対応することができ、しかも α を化学量論組成である 1.000 から 0.985 に減じることにより、圧電特性を向上させることができることが分かった。

【0071】

また、試料 No. 25、26 は、B サイト組成を点 m に設定し、 α が 1.000 の場合と 0.985 の場合とを比較したものであり、(Ni, Nb) の配合モル比 x が 0.050 と 0.1 より小さいため、Pb の含有モル量を減じても圧電歪定数 d_{31} が 122 pC/N 程度にしか上昇せず、圧電特性に劣ることが確認された。

【0072】

また、試料 No. 27、28 は、B サイト組成を点 n に設定し、 α が 1.000 の場合と 0.985 の場合とを比較したものであり、(Ni, Nb) の配合モル比 α が 0.450 と 0.4 より大きいため、キュリー温度 T_c が 165°C と低く、耐熱性に著しく劣ることが分かる。

【0073】

また、試料 No. 29、30 は、B サイト組成を夫々点 o、p に設定し、 α を 0.985 に設定したものであり、配合モル比 y が 0.370 又は 0.480 と図 3 の斜線部領域の範囲外であるため、 α を 0.985 に減じても圧電歪定数 d_{31} は 100 pC/N 未満であり、圧電特性の劣化が著しいことが分かった。

【0074】

試料 No. 31～35 は、B サイト組成を点 e、w を 0.950 に設定し、 α を $0.940 \sim 0.995$ としたものである。

【0075】

試料 No. 31 は α が 0.940 であり、 0.950 未満であるため、焼結性の悪化を引き起こすことが分かった。

【0076】

これに対して試料 No. 32～35 は、 α が $0.995 \sim 0.950$ に設定さ

れており、 α が 1. 0 0 0 の場合に比べ（試料 N o. 1 0）、圧電歪定数 d_{31} が向上することが分かった。

【 0 0 7 7 】

試料 N o. 3 6 ~ 4 2 は、B サイト組成を点 e、 α を 0. 9 8 5 に設定し、N i と N b との配合モル比 w を 1. 0 0 0 ~ 0. 8 0 0 としたものである。

【 0 0 7 8 】

試料 N o. 3 6 は w が 1. 0 0 0 であり、N i / N b が化学量論組成である 1 / 2 よりも大きくなり、粒子径が大きくなって圧電セラミック素体（セラミック焼結体）に割れや欠けが発生していることが確認された。

【 0 0 7 9 】

また、試料 N o. 4 2 は、 w が 0. 8 0 0 であり 0. 8 5 0 未満であるため、焼結性の悪化を引き起こすことが分かった。

【 0 0 8 0 】

これに対して試料 N o. 3 7 ~ 4 1 は、 w が 0. 9 9 0 ~ 0. 8 5 0 に設定されており、しかも、 α が 0. 9 8 5 に設定されているので、 α が 1. 0 0 0 の場合に比べ（試料 N o. 1 0）、圧電歪定数 d_{31} が向上することが分かった。

【 0 0 8 1 】

〔第 2 の実施例〕

本発明者らは、上記第 1 の実施例の試料 N o. 9 において、P b の一部を S r、C a、又は B a で置換した積層型圧電素子を作製し、圧電特性を評価した。

【 0 0 8 2 】

（試料 N o. 5 1 ~ 5 4）

上記試料 N o. 9 において P b の一部を S r で置換し、P b の配合モル比 β を 0. 9 6 5 ~ 0. 8 2 5 とし、S r の配合モル比が 0. 0 2 ~ 0. 1 6 となるように、 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 NiO 、 Nb_2O_5 、及び $SrCO_3$ を夫々所定量秤量し、第 1 の実施例と同様の方法・手順で積層型圧電素子を作製した。

【 0 0 8 3 】

（試料 N o. 5 5 ~ 5 7）

試料No. 51、53及び54のSrに代えてPbの一部をCaで置換できるように、 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 NiO 、 Nb_2O_5 、及び $CaCO_3$ を夫々所定量秤量し、第1の実施例と同様の方法・手順で積層型圧電素子を作製した。

【0084】

(試料No. 58～60)

試料No. 51、53及び54のSrに代えてPbの一部をBaで置換できるように、 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 NiO 、 Nb_2O_5 、及び $BaCO_3$ を夫々所定量秤量し、第1の実施例と同様の方法・手順で積層型圧電素子を作製した。

【0085】

次に、本発明者らは、第1の実施例と同様、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 K_{31} 、圧電歪定数 d_{31} 、及びキュリー温度 T_c を測定し、圧電特性を評価した。

【0086】

表4は試料No. 51～60の各組成比を示し、表5は上述した各測定結果を示している。

【0087】

【表4】

| 試料 No. | $Pb_{\beta}M_{\gamma}\{ \{ Ni_{w/3}Nb_{1-(w/3)} \} Ti_yZr_z \} O_3 (M = Sr, Ca, Ba)$ | | | | | | | | | 図3中の 点 |
|-----------|--|----------|------|------|------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| | β | γ | | | $\beta + \gamma$ | w | x | y | z | |
| | Pb | Sr | Ca | Ba | | | | | | |
| 51 | 0.965 | 0.02 | — | — | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 52 | 0.935 | 0.05 | — | — | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 53 | 0.885 | 0.10 | — | — | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 54* | 0.825 | 0.16 | — | — | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 55 | 0.965 | — | 0.02 | — | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 56 | 0.885 | — | 0.10 | — | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 57* | 0.825 | — | 0.16 | — | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 58 | 0.965 | — | — | 0.02 | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 59 | 0.885 | — | — | 0.10 | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |
| 60* | 0.825 | — | — | 0.16 | 0.985 | 0.950 | 0.185 | 0.420 | 0.395 | e |

注)* は本発明範囲外を示す

【0088】

【表5】

| 試料No. | 比誘電率 ϵ_r (-) | 電気機械結合係数 K_{31} (%) | 圧電歪定数 d_{31} (pC/N) | キュリー温度 T_c (°C) |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|
| 51 | 2466 | 38.5 | 221 | 270 |
| 52 | 3008 | 38.2 | 246 | 220 |
| 53 | 3716 | 38.4 | 278 | 180 |
| 54* | 焼結性悪い | | | |
| 55 | 2416 | 38.4 | 218 | 265 |
| 56 | 3521 | 36.8 | 257 | 170 |
| 57* | 焼結性悪い | | | |
| 58 | 2409 | 38.3 | 216 | 270 |
| 59 | 3538 | 37.1 | 260 | 180 |
| 60* | 焼結性悪い | | | |

注)* は本発明範囲外を示す

表4及び表5中、*印は本発明範囲外を示している。

【0089】

試料No. 51～53に示すように、Pbの一部をSrと置換した場合も、Pbを化学量論組成(1.000)とした場合に比べ(試料No. 10)、圧電歪定数 d_{31} が高くなり、しかもSrの配合モル比 γ が増加するに連れて圧電歪定数 d_{31} が向上している。しかしながら、Srの配合モル比 γ が0.16と多くなると焼結性が悪化している。

【0090】

すなわち、試料No. 51～54より、化学量論組成から減じられたPbの含有モル量のうち、10mol% (0.10)以下の含有モル量をSrと置換した場合には、第1の実施例と同様、高い圧電歪定数 d_{31} を有する高性能な積層型圧電素子を得ることができることが分かった。

【0091】

同様に、試料No. 55～57及び試料No. 58～60の場合も試料No. 51～54と同様、化学量論組成から減じられたPbの含有モル量のうち、10mol% (0.10)以下の含有モル量をCa、又はBaと置換した場合には、第

1の実施例と同様、高い圧電歪定数 d_{31} を有する高性能な積層型圧電素子を得ることができることが分かった。

【0092】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る圧電磁器組成物は、組成式 $Pb_{\alpha} \{ (Ni_w / 3 Nb_{1-(w/3)})_x Ti_y Zr_z \} O_3$ で表わされ、上記 x 、 y 、 z が、三成分組成図の所定組成領域にあり、上記 w が $0.85 \leq w < 1.00$ に設定されると共に、 Pb の含有モル量 α が化学量論組成に対し所定量、すなわち $0.950 \sim 0.995$ に減じられているので、結晶粒界に Ni が析出し、ドナー過剰(Nb 過剰)の組成物がより一層ドナー過剰側にシフトする。そしてこれにより、用途に応じて最適設定されたBサイト組成を有する圧電磁器組成物に対し、圧電特性を改善することができる。

【0093】

また、上記 Pb の一部、すなわち 10 mol\% 以下(但し、 0 mol\% を含まず)が、 Sr 、 Ca 、 Ba の中から選択された1種以上の元素で置換されることによっても、上述と同様、組成物がドナー過剰側にシフトし、圧電特性を改善することができる。

【0094】

また、本発明に係る圧電素子は、上記圧電磁器組成物でセラミック素体が形成されると共に、内部電極が前記セラミック素体に埋設されている。したがって、圧電磁器組成物の Pb 含有量を化学量論組成に対し減じることにより、 Ag 等の内部電極材料のセラミック素体中への拡散を補償すべく Ni の結晶粒界への析出が更に増加することになる。そしてその結果、セラミック素体を構成する圧電磁器組成物は、更にドナー過剰側にシフトするので、上記内部電極材料による圧電特性の劣化を相殺し、優れた圧電特性を有する圧電素子を得ることができる。

【0095】

このように本発明によれば、用途に応じてBサイト組成が最適組成となるように選択された各々組成において、 Pb 含有量を化学量論組成から所定量減少させることにより、圧電特性を向上させることができ、圧電アクチュエータ、圧電プ

ザー、圧電センサ等の種々の圧電装置に好適で高性能な圧電素子を得ることができ
る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る圧電素子としての積層型圧電素子の一実施の形態を示す断面図で
ある。

【図 2】

本発明に係る圧電磁器組成物の x、y、z 組成領域を示す三成分組成図である

【図 3】

本発明の実施例に使用した圧電磁器組成物の x、y、z 組成領域を示す三成分
組成図である。

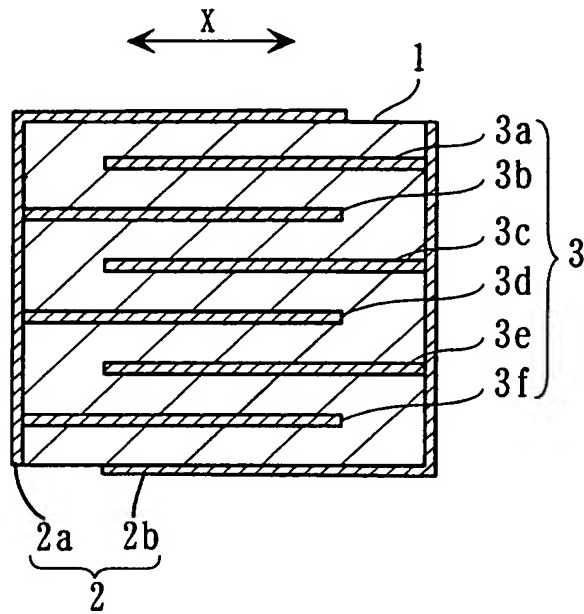
【符号の説明】

- 1 圧電セラミック素体
- 3 内部電極

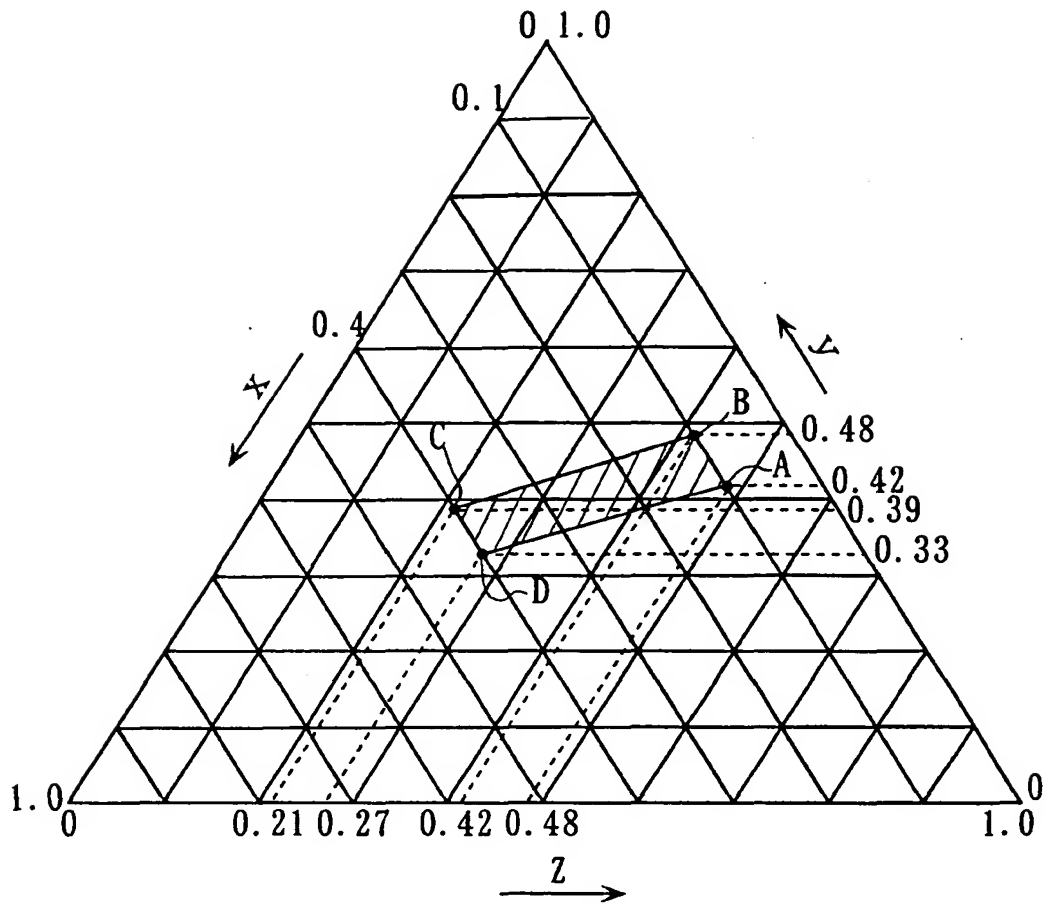
【書類名】

図面

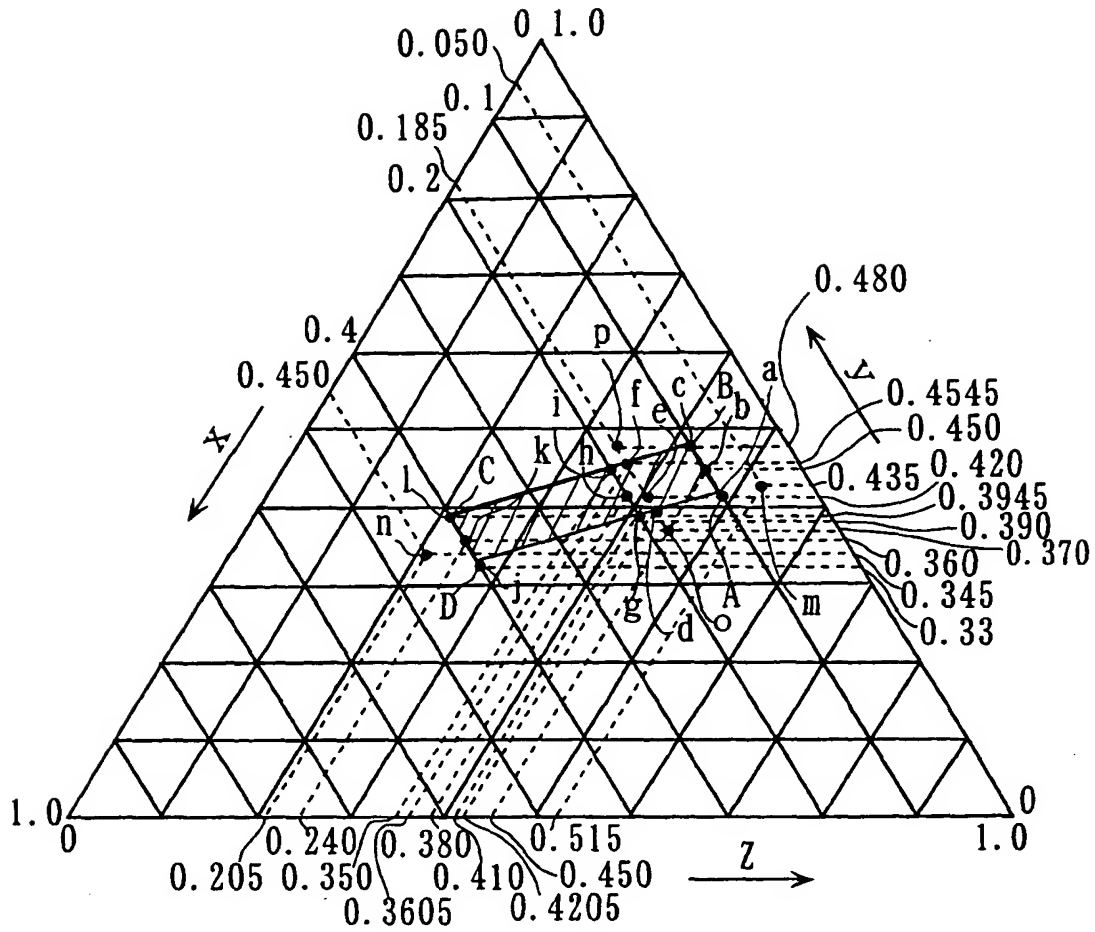
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種用途に応じて所望の良好な圧電特性を得ることのできる圧電磁器組成物及び該圧電磁器組成物を使用した圧電素子を得る。

【解決手段】 組成式 $Pb_{\alpha} \{ [Ni_{w/3} Nb_{1-(w/3)}]_x Ti_y Zr_z \} O_3$ で表わされ、 x 、 y 、 z が、三成分組成図の所定組成領域にあり、 w が $0.85 \leq w < 1.00$ に設定されると共に、 Pb の含有モル量 α が化学量論組成に対し $0.950 \leq \alpha \leq 0.995$ に減じられている。また、化学量論組成から減じられた Pb の 10mol% 以下が Sr 、 Ca 、 Ba の中から選択された 1 種以上の元素で置換されている。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
氏 名 株式会社村田製作所